



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0022842  
Application Number

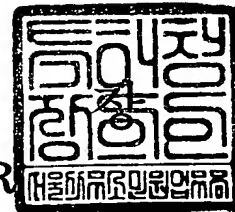
출원년월일 : 2003년 04월 11일  
Date of Application APR 11, 2003

출원인 : 한국과학기술연구원  
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2003 년 11 월 20 일

특 허 청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	2049
【제출일자】	2003.04.11
【국제특허분류】	B01D
【발명의 명칭】	전이금속염과 이를 물리적으로 분산시킬 수 있는 고분자로 구성된 전이금속염-고분자 혼합막 및 다공성 지지막을 포함하는 촉진수송 분리막
【발명의 영문명칭】	Facilitated Membranes Comprising Porous Support Membranes and Transition Metal Salts-Polymers Mixture Membrane Containing Transition Metal Salts and Polymers Capable of Physically Dispersing the Salts
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	주성민
【대리인코드】	9-1998-000517-7
【포괄위임등록번호】	1999-023588-9
【대리인】	
【성명】	장수길
【대리인코드】	9-1998-000482-8
【포괄위임등록번호】	1999-023587-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종학
【성명의 영문표기】	KIM, Jong Hak
【주민등록번호】	730705-1031614
【우편번호】	132-033
【주소】	서울특별시 도봉구 쌍문3동 한양아파트 6-1003
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강용수
【성명의 영문표기】	KANG, Yong Soo

【주민등록번호】	530820-1930517
【우편번호】	136-120
【주소】	서울특별시 성북구 상월곡동 101 동아에코빌아파트 107-302
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정범석
【성명의 영문표기】	JUNG, Bumsuk
【주민등록번호】	650907-1953616
【우편번호】	136-130
【주소】	서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 과학자아파트 A202
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	원종옥
【성명의 영문표기】	WON, Jongok
【주민등록번호】	630507-2148637
【우편번호】	130-775
【주소】	서울특별시 동대문구 청량리1동 한신아파트 103-602
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	민병렬
【성명의 영문표기】	MIN, Byoung Ryul
【주민등록번호】	530120-1037214
【우편번호】	120-160
【주소】	서울특별시 서대문구 대신동 84번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김훈식
【성명의 영문표기】	KIM, Hoon Sik
【주민등록번호】	530420-1017812
【우편번호】	136-100
【주소】	서울특별시 성북구 정릉동 1021 대우아파트 106-1305
【국적】	KR
【심사청구】	청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

주성민 (인) 대리인

장수길 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 5 면 5,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 11 항 461,000 원

【합계】 495,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 247,500 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 전이금속염과, 전이금속염을 용해시킬 수 없으나 전이금속을 물리적으로 분산시킬 수 있는, 전이금속염과 착체를 형성하는 기능기가 없는 고분자로 구성된 전이금속염-고분자 혼합막 및 다공성 지지막으로 이루어진, 탄화수소 혼합물로부터 알켄계 탄화수소를 분리하기 위한 촉진 수송 분리막에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉진 수송 분리막은 불포화 탄화수소와 선택적 및 가역적으로 착체를 형성할 수 있는 전이금속염과 이를 물리적으로 균일하게 분산시킬 수 있는 고무상 고분자로 구성된 고체 전이금속염-고분자 혼합막을 다공성 지지막 위에 형성시켜 제조한다. 특히, 본 발명에 따른 고분자 매질은 전이금속과 착체를 형성하는 기능기를 포함하지 않아 전이금속 이온을 분자 수준으로 균일하게 분산시킬 수 있을 뿐만 아니라, 전이금속 이온을 전이금속 입자로 환원시키는 산소 및(또는) 질소를 포함하는 기능기를 포함하지 않아 전이금속 이온의 전이금속 입자로의 환원에 대해 상대적으로 안정성을 갖고 있다.

이렇게 제조된 촉진 수송 분리막은 알켄계 탄화수소에 대한 투과성과 선택성이 높을 뿐만 아니라 장시간의 운전 상황에서도 전이금속 이온이 알켄 운반체로서의 활성을 오랫동안 지속하는 특성을 나타낸다.

## 【색인어】

촉진 수송 분리막, 전이금속염, 알켄계 탄화수소, 고분자

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

전이금속염과 이를 물리적으로 분산시킬 수 있는 고분자로 구성된 전이금속염-고분자 혼합막 및 다공성 지지막을 포함하는 촉진 수송 분리막{Facilitated Membranes Comprising Porous Support Membranes and Transition Metal Salts-Polymers Mixture Membrane Containing Transition Metal Salts and Polymers Capable of Physically Dispersing the Salts}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 알켄계 탄화수소의 투과성 및 선택성이 개선된 촉진 수송 분리막에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 전이금속염과 전이금속염을 분자 수준으로 균일하게 분산시킬 수 있는 투과도가 높은 고무상 고분자로 구성된 고체 전이금속염-고분자 혼합막을 형성하고, 이를 투과성이 좋고 기계적 강도가 우수한 다공성 지지막에 코팅하여 촉진 수송 분리막을 제조함으로써 알켄에 대한 투과성과 선택성이 높을 뿐만 아니라 장시간의 건조한 운전 상황에서도 고체 고분자 혼합막 안에 있는 전이금속 이온이 알켄계 탄화수소의 운반체로서의 활성을 오랫동안 지속하는 특성을 나타내는 촉진 수송 분리막에 관한 것이다.

<2> 알켄계 탄화수소는 원유의 정제 과정에서 얻어지는 납사의 고온 열분해를 통해 주로 생성되고 있다. 산업적으로 매우 중요하면서 현대 석유화학 산업의 기초를 이루고 있는 알켄계 탄화수소는 흔히 에탄이나 프로판과 같은 알칸계 탄화수소와 함께 생성되기 때문에 알켄계 탄화수소와 알칸계 탄화수소의 분리 기술은 관련 산업에서는 매우 중요한 공정 기술이다.



- <3> 현재 에틸렌/에탄 및 프로필렌/프로판과 같은 알켄/알칸의 혼합물의 분리에는 고전적인 증류법이 주로 이용되고 있다. 그런데 알켄/알칸의 혼합물의 경우 분리하고자 하는 분자의 크기가 비슷하고 상대 휘발도 등과 같은 물리적 성질 또한 비슷하기 때문에 이들 혼합물의 분리에는 대규모 설비 투자와 높은 에너지 비용이 요구된다.
- <4> 예를 들면, 현재 이용되고 있는 증류법에서는 에틸렌/에탄의 분리를 위해 120-160단 정도의 증류탑을  $-30^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 약 20기압의 고압에서 운전해야 하며, 프로필렌/프로판의 분리를 위해서는 180-200단 정도의 증류탑을  $-30^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 수기압에서 환류비 10 이상으로 운전하는 것이 필요하다. 따라서 대규모 설비 투자와 높은 에너지 비용을 요구하는 기존의 증류법을 대체할 수 있는 새로운 분리 공정의 개발이 지속적으로 요구되어 왔다.
- <5> 이와 같이 설비 투자 비용과 운전 비용이 큰 기존의 증류법을 대체할 수 있는 분리 공정으로서 고려해 볼 수 있는 것이 분리막을 이용한 방법이다. 분리막 기술은 지난 수 십년간 질소/산소 분리, 질소/이산화탄소 분리 및 질소/메탄의 분리 등과 같은 기체 혼합물의 분리 분야에서 괄목할 만한 진전을 보여왔다. 그러나, 알켄/알칸과 같은 혼합물의 경우에는 분자의 크기와 물리적 성질이 매우 비슷하기 때문에 고전적인 기체 분리막으로는 만족할 만한 분리 성능을 얻을 수 없었다.
- <6> 알켄/알칸과 같은 혼합물에 대하여 우수한 분리 성능을 얻을 수 있는 분리막으로서, 고전적인 기체 분리막과는 다른 개념에 근거한 촉진 수송 분리막을 들 수 있다.
- <7> 분리막을 이용한 혼합물의 분리 공정에서는 혼합물을 구성하는 각 성분의 투과도의 차에 따라 분리가 이루어진다. 대부분의 분리막 소재에 있어서는 투과도와 선택도가 서로 역의 상관 관계를 갖기 때문에 응용에 많은 제한을 주고 있다. 그런데 촉진 수송 현상을 응용하면 투과도와 선택도를 동시에 증가시킬 수 있기 때문에 응용 범위를 크게 증가시킬 수 있다. 분리

막에 혼합물 중 특정 성분과 선택적 및 가역적으로 반응할 수 있는 운반체가 있는 경우 이들의 가역 반응으로 인하여 물질 전달이 추가로 일어나 물질 전달이 촉진된다. 따라서 전체의 물질 전달은 픽의 법칙(Fick's law)과 운반체에 의한 물질 전달의 합으로 나타낼 수 있으며 이 현상을 촉진 수송이라 한다.

<8> 촉진 수송의 개념을 사용하여 제작된 막으로 지지 액막(supported liquid membrane)을 들 수 있다. 지지 액막은 물질의 이동을 촉진시킬 수 있는 운반체를 물과 같은 용매에 녹인 용액을 다공성 박막에 충전하여 제조된다. 이러한 형태의 지지 액막은 어느 정도 성공을 거두었다.

<9> 예를 들면, 스타이겔만(Steigelmann)과 휴즈(Hughes) (미국 특허 제3,758,603호 및 미국 특허 제3,758,605호)는 이러한 형태의 막을 사용하여 에틸렌/에탄의 선택도가 400-700 정도이고 에틸렌의 투과도가 60 GPU [ $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ]인 지지 액막을 제조하였는데, 이러한 투과 분리 성능은 상당히 만족스러운 결과이다. 그러나, 이와 같은 지지 액막은 습한 상태에서만 촉진 수송 현상을 나타내는 성질이 있어 시간이 지남에 따라 용매가 손실되고 분리 성능이 감소하여 초기의 투과 분리 성능을 장시간 지속할 수 없다는 본질적인 문제점을 가지고 있다.

<10> 이러한 지지 액막이 가지는 문제점을 보완하기 위해서 이온 교환 수지에 적절한 이온을 치환시킴으로써 촉진 수송 능력을 갖게 하는 방법이 기무라(Kimura) 등에 의해서 고안되었다 (미국 특허 제4,318,714호). 그러나, 이러한 이온 교환 수지막도 지지 액막과 마찬가지로 습한 조건에서만 촉진 수송 현상을 보이는 단점이 있다.

<11> 또 한가지 방법으로서 호(Ho)에 의해 제안된 것으로서 폴리비닐 알코올과 같이 물에 녹는 유리상 고분자를 사용하여 착체를 만드는 방법이 있다 (미국 특허 제5,015,268호 및 동



제5,062,866호 참조). 그러나, 이 경우에도 공급(feed) 기체를 물에 통과시켜 수증기로 포화시키거나 에틸렌 글리콜이나 물을 사용하여 막을 팽윤시켰을 경우에만 만족스러운 결과를 얻을 수 있다는 단점이 있다.

<12> 위에 예시한 모든 경우는 분리막을 물이나 이와 유사한 용매를 함유하도록 한 습한 상태를 유지해 주어야 하는 경우이다. 이런 막들을 이용하여 알켄/알칸과 같이 물과 같은 용매를 함유하지 않은 건조한 탄화수소 기체 혼합물을 분리할 경우에는 시간에 따른 용매의 손실이 불가피하다. 따라서 분리막을 항상 습한 상태로 유지하기 위해 용매를 주기적으로 보충해 주는 방법이 고안되어야 하나 이런 방법은 실제 공정에 적용 가능성이 희박하며 또한 이런 종류의 막은 안정하지 못하다.

<13> 크라우스(Kraus) 등(미국 특허 제4,614,524호)은 다른 방법을 사용하여 촉진 수송 분리막을 개발하였다. 이 발명에 의하면 나피온(Nafion)과 같은 이온 교환막에 전이금속 이온을 치환한 후 글리세롤 등을 사용하여 가소화하였다. 그러나, 이 막은 건조한 공급물을 사용하였을 경우에 에틸렌/에탄의 선택도가 약 10 정도로 낮아서 실용화될 수 없었으며, 가소제를 사용하지 않았을 경우에는 선택성을 보이지 않았을 뿐만 아니라 시간이 지남에 따라 가소제가 손실되었다.

<14> 앞에서 설명한 바와 같이 일반적인 고분자 분리막을 사용하여서는 분자 크기와 물리적 성질이 비슷한 알켄/알칸 혼합물을 분리하지 못하므로 알켄만을 선택적으로 분리할 수 있는 촉진 수송 분리막의 사용이 필요하다. 그러나 기존의 촉진 수송 분리막은 다공성 막에 운반체가 함유된 용액을 충전시키거나, 휘발성 가소제를 첨가하거나, 공급 기체를 수증기로 포화시키는 등의 방법을 사용하여 운반체의 활성을 유지시켜 주어야 한다. 이러한 기존의 촉진 수송 분리막에서는 구성 물질이 시간이 지남에 따라 손실되므로 막의 안정성이 떨어지고, 활성을 유지하

기 위해 주기적으로 첨가해야 하는 수분 등의 용매는 분리된 생성물에서 다시 제거해야 하는 등의 문제점으로 인하여 실용화되지 못하였다.

<15> 따라서, 알켄/알칸계 탄화수소의 분리에 있어 설비 투자 비용과 에너지 비용이 큰 기존의 증류법을 대체하기 위해서는 선택성과 투과성이 높고 휘발성 성분을 함유하지 않아 건조한 공급 기체 조건하에서 장시간의 운전하더라도 활성을 오랫동안 지속할 수 있는 분리막의 개발이 절실히 요구되었다.

<16> 이러한 문제점을 해결하고자, 본 발명자들은 본 발명 이전에 고분자 전해질을 이용한 고체상 촉진 수송 분리막을 개발하였으나 (대한민국 특허 제315894호, 제315896호, 대한민국 특허 출원 제2001-8793호), 여전히 새로운 촉진 수송 분리막이 요구되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 따라서, 본 발명에서는 고체 금속이온-고분자 혼합막을 촉진 수송 분리막에 도입하여 건조한 상태에서도 알켄과 같은 불포화 탄화수소에 대한 투과성과 선택성이 높고 운반체의 손실과 같은 안정성 문제가 없으며 활성을 장시간 지속할 수 있는 촉진 수송 분리막을 제조하고자 한다.

<18> 즉, 본 발명의 목적은 알켄계 탄화수소와 알칸계 탄화수소 혼합물에서 알켄계 탄화수소를 분리하는데 적용하기 위한 것으로서, 전이금속염과, 전이금속과 착체를 형성하는 기능기가 없는 고분자로 구성된 고체 전이금속염-고분자 혼합막을 다공성 지지체 위에 코팅함으로써, 알켄에 대한 투과성과 선택성이 높을 뿐만 아니라 액체 용매의 공급이 없는 장시간의 건조한 운전 상황에서도 활성을 지속하는 등 탁월한 특성을 나타내는 촉진 수송 분리막을 제조하는 데 있다.

## 【발명의 구성 및 작용】

- <19> 본 발명자들은 전이금속염과, 전이금속염을 용해시킬 수 없으나 물리적으로 분산시킬 수 있는, 전이금속과 착체를 형성하는 기능기가 없는 고분자로 구성된 전이금속염-고분자 혼합막을 다공성 지지막에 코팅하여 촉진 수송 분리막을 제조할 경우 전이금속염이 고분자 매트릭스 내에서 분자 수준으로 균일하게 분산됨으로써, 알켄의 이중 결합이 전이금속염의 전이금속 이온과 선택적 및 가역적으로 반응하여 알켄의 수송을 촉진시키므로 알켄계 탄화수소를 선택적으로 분리할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명에 이르게 되었다.
- <20> 특히, 본 발명의 촉진 수송 분리막은 전이금속염과 착체를 형성하지 않는 고분자를 이용한 전이금속염-고분자 혼합막을 사용하는 점에서 전이금속염-고분자 전해질층을 사용하는 기존의 촉진 수송 분리막 (대한민국 특허 제315894호, 제315896호, 대한민국 특허 출원 제 2001-8793호)과는 전혀 상이한 새로운 개념의 촉진 수송 분리막이다.
- <21> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- <22> 본 발명에 따른 촉진 수송 분리막은 전이금속염과, 전이금속염을 용해시킬 수 없으나 물리적으로 분산 (physically dispersed)시킬 수 있는, 전이금속염과 착체를 형성하는 기능기가 없는 고분자로 구성된 전이금속염-고분자 혼합막 및 이를 지지하는 다공성 지지막으로 구성되어 있다.
- <23> 본 발명에서 분리하고자 하는 탄화수소 혼합물은 1종 이상의 알켄계 탄화수소와 1종 이상의 알칸계 탄화수소 또는 불활성 기체를 함유하는 혼합물로, 상기 알켄계 탄화수소로는 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 1,3-부타디엔, 이소부틸렌 및 이소프렌 등이 있으며, 상기

알칸계 탄화수소로는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 등이 있고, 상기 불활성 기체로는 산소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소 및 물 등이 있다.

<24> 본 발명에서 사용되는 다공성 지지막은 투과성이 좋으며 충분한 기계적 강도를 유지할 수 있는 것이면 어떤 것이든지 사용 가능하다. 예를 들면 일반적인 다공성 고분자막 및 세라믹막 등 통상의 복합 분리막을 제조하는데 이용되는 다공성 지지막 모두가 사용 가능하며, 지지막의 형상도 평판형, 튜브형, 관형 등 어떤 것이든지 이용 가능하다.

<25> 본 발명에 따른 촉진 수송 분리막에서 알켄계 탄화수소를 선택적으로 분리하는데 실질적으로 영향을 미치는 것은 운반체로 작용하는 전이금속염과 이를 균일하게 분자 수준으로 분산시킬 수 있는 고분자로서, 이들의 특성에 따라 알켄계 탄화수소를 이에 상응하는 알칸계 탄화수소로부터 선택적으로 투과 분리하는 특성이 결정된다.

<26> 분리막 제조 직후에는 전이금속염은 고분자 매질에 이온 덩어리 (ion aggregates)로 균일하게 분산되어 있지만, 실제 기체 투과 후에는 분리하고자 하는 알켄계 탄화수소가 막 내로 유입되면서 알켄계 탄화수소와 전이금속염과의 착체 형성 반응에 의해 이온 덩어리는 자유 이온 (free ion)으로 해리가 되어 실제 알켄계 탄화수소 촉진 수송에 직접 참여하게 된다 (J. H. Kim, B. R. Min, J. Won, Y. S. Kang, Chem. Eur. J. 2002, 8, 650). 즉, 분리막 내에서 금속의 양이온은 염의 음이온, 고분자, 알켄계 탄화수소와 상호 작용 하에 놓이게 되는데 이들 각각을 잘 선정해야만 선택성과 투과성이 높은 분리막을 얻을 수 있게 된다.

<27> 전이금속이 용액 중에서 알켄계 탄화수소와 가역 반응하는 사실은 잘 알려져 있다 (J. P. C. M. Van Dongen, C. D. M. Beverwijk, J. Organometallic Chem. 1973, 51, C36). 운반체로서 전이금속 이온의 성능은 알켄과 형성하는  $\pi$ -착물화의 크기에 의해 결정되는데,  $\pi$ -착물화의 크기는 전기음성도에 따라 결정된다. 전기음성도는 한 원자가 다른 원자와 결합하였을

때 공유한 전자를 끄는 상대적인 세기의 척도이다. 하기 표 1에 전이금속들의 전기음성도 값이 나타나 있다.

<28> 【표 1】

전이금속의 전기음성도

전이금속	Sc	V	Cr	Fe	Ni	Cu
전기음성도	1.4	1.6	1.7	1.8	1.9	1.9
전이금속	Y	Nb	Mo	Ru	Pd	Ag
전기음성도	1.3	1.6	2.2	2.2	2.2	1.9
전이금속	La	Ta	W	Os	Pt	Au
전기음성도	1.0	1.5	2.4	2.2	2.3	2.5

<29> 금속의 전기음성도가 크면 금속 원자가 다른 원자와 결합하였을 때 전자를 더 세게 끌어당긴다. 만일 금속의 전기음성도가 너무 크면 알켄의  $\pi$  전자와 비가역 반응을 할 가능성이 많아 촉진 수송의 운반체로서 적당치 않다. 반대로 금속의 전기음성도가 낮을 경우 알켄과 상호작용이 작아 운반체로서의 역할을 할 수 없다.

<30> 따라서, 전이금속 이온이 알켄과 가역적으로 반응하기 위해서는 전이금속의 전기음성도가 1.6 내지 2.3 정도의 범위가 적당하다. 이 범위에 있는 바람직한 전이금속으로는 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt 또는 이들 금속의 복합체 등이 있다.

<31> 전이금속염의 음이온은 전이금속 이온과 알켄계 탄화수소의 가역적 반응성을 증가시키기 위해서, 특히, 전이금속과 착체를 형성한 알켄이 유출물(effluent) 측에서 탈리를 용이하게 하는 역반응 속도를 증가시키기 위해서 중요한 역할을 한다. 따라서, 본 발명의 촉진 수송 분리막에서 알켄계 탄화수소에 의한 전이금속염의 용해가 용이하게 일어나도록 하고 용해 안정성을 증대시키려면 전이금속염의 음이온은 주어진 전이금속 양이온에 대해 격자 에너지가 작은 것을 선택하는 것이 바람직하다. 하기 표 2에는 대표적인 전이금속염의 격자 에너지가 나타나 있다.

## &lt;32&gt; 【표 2】

금속염의 격자 에너지 [kJ/mol]<sup>a)</sup>

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mo <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ru <sup>3+</sup>
F <sup>-</sup>	1036	923	823	967	1060 <sup>b)</sup>	3018			3066	
Cl <sup>-</sup>	853	786	715	915	996	2691	2733	2778	2772	5245
Br <sup>-</sup>	807	747	682	904	979	2629	2742	2741	2709	5223
I <sup>-</sup>	757	704	649	889	966	2545	2630	2748	2623	5222
CN <sup>-</sup>	849	739	669	914	1035					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	848	756	687	822	854 <sup>b)</sup>	2626			2709	
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	705 <sup>b)</sup>	619	631	658 <sup>b)</sup>	695 <sup>b)</sup>	2127			2136	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	723	648	602	667 <sup>b)</sup>	712 <sup>b)</sup>					
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	779 <sup>b)</sup>	685 <sup>b)</sup>	600 <sup>b)</sup>	719 <sup>b)</sup>	793 <sup>b)</sup>					
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	822 <sup>b)</sup>	726 <sup>b)</sup>	658 <sup>b)</sup>	782 <sup>b)</sup>	848 <sup>b)</sup>					

a) 문헌 [H.D.B. Jenkins, CRC Handbook, 74th Ed., 12-13 (1993)] 참조

b)  $M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \rightarrow MX_{(g)}$ 와 같은 이온쌍 형성에 대한 착화 에너지를 6-311+G\*의 기본 조 함수를 사용한 밀도 함수 이론 (Density Function Theory, DFT)의 Becke3LYP 방법 (Becke3/6-311 + G\* //Becke3/6-311+G\*)을 사용하여 계산한 후 계산된 값을 문헌<sup>a)</sup>에 나와 있는 격자 에너지와의 선형 회귀를 통하여 상관계수가 0.94 이상의 양호한 직선성이 있음을 확인하였다. 따라서, 문헌에 나와 있지 않은 염들의 격자 에너지는 위에서 얻은 상관관계를 이용하여 추정하였다.

<33> 본 발명이 목적하는 촉진 수송 분리막의 전이금속염을 구성하는 음이온은 양이온과 강한 이온쌍을 만들려는 경향을 억제하고 용해 안정성을 증대시키기 위해 여러 가지 음이온들 중 염의 격자 에너지가 2500 kJ/mol 이하인 것들로 선택하는 것이 바람직하다.

<34> 표 2에서 나타낸 여러 가지 금속염들 중 여기에 해당하는 것으로는 Ag<sup>+</sup>나 Cu<sup>+</sup>와 염을 구성하는 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>를 들 수 있지만, 본 발명에서 적용할 수 있는 음이온은 표 2에서 예시한 것들에 국한되지는 않는다.

<35> 일반적으로 음이온의 용해 안정성은 F<sup>-</sup> << Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> ~ SCN<sup>-</sup> < ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ~ CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> < BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ~ AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>의 순으로 나타나는데 오른쪽에 있는 종류일수록 격자 에너지가 작은 것으로,

금속염의 양이온과 강한 이온쌍을 만들려는 경향이 줄어들게 된다. 이와 같이 격자 에너지가 작아 본 발명이 목적하는 축진 수송 분리막에 적합한 많은 종류의 음이온들은 전지나 전기화학 캐패시터 등과 같은 전기화학 장치에 이미 널리 이용되고 있다. 이런 종류 음이온들로는  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$  등이 있지만, 여기에서 예시한 음이온들 이외에도 많은 종류의 음이온이 있으며, 본 발명의 목적에 부합하는 음이온은 여기에서 예시한 것들에 국한되는 것은 아니다.

<36> 또한, 본 발명의 축진 수송 분리막에는 전이금속의 단일염 뿐만 아니라,  $(\text{M}_1)_x(\text{M}_2)_x\text{X}_y$ 나  $(\text{M}_1)_x(\text{X}_1)_y(\text{M}_2)_x(\text{X}_2)_y$  (여기서,  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ 는 양이온을 나타내고,  $\text{X}$ ,  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ 는 음이온을 나타내며,  $x$ ,  $x'$ ,  $y$ ,  $y'$ 는 원자가를 나타낸다) 또는 유기염-전이금속염과 같은 전이금속의 복합염 또는 1종 이상의 염들의 물리적 혼합물도 사용 가능하다.

<37> 전이금속의 복합염들의 예로서는  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ ,  $\text{AgHgSI}$ ,  $\text{AgHgTeI}$ ,  $\text{Ag}_3\text{SI}$ ,  $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ ,  $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{AgI}$ -(테트라알킬 암모늄 요오다이드),  $\text{AgI}-(\text{CH}_3)_3\text{SI}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{I}-\text{CuI}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{Br}-\text{CuBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}-\text{CuBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{HCl}-\text{CuCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{I}-\text{CuI}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{Br}-\text{CuBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CuCl}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NCH}_3\text{I}-\text{CuI}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NCH}_3\text{Br}-\text{CuBr}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{CH}_3\text{I}-\text{CuI}$  등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명의 취지 내에서 여기에서 예시한 복합염들이나 염들의 혼합물의 경우와 유사한 수많은 조합을 만들 수 있으므로, 본 발명이 상기에서 예시한 경우들에 국한되는 것은 아니다.

<38> 본 발명에 사용되는 고분자는 전이금속 이온을 전이금속 입자로 환원시키는 산소 및(또는) 질소를 포함하는 기능기가 없어야 하며, 또한 전이금속염과 착체를 형성하는 기능기를 포함하고 있지 않아 전이금속염을 분자 수준으로 고분자 매질에 분산시킬 수 있어야 한다. 본 발명이 목적하는 축진 수송 분리막의 고체 매질로 사용될 수 있는 대표적인 고분자로는 폴리오

레핀 계열 및 폴리실록산 계열의 고분자가 있으며, 그 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌-코-프로필렌 공중합체 (poly(ethylene-co-propylene)), 폴리디메틸실록산 및 이들의 공중합체 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<39> 본 발명에 따른 촉진 수송 분리막은 두 가지 방법에 의해 제조할 수 있다.

<40> 첫 번째 방법은 일반적인 제조법으로서 고분자와 금속염을 액체 용매에 같이 녹여 코팅 용액을 제조한 후 이를 다공성 지지막 위에 코팅한 후 건조하여 제조하는 방법이다. 이 과정에서 이용되는 액체 용매는 전이금속과 고분자를 용해할 수 있어야 하고 지지막에 손상을 주지 않는 것이면 어떤 것이든지 사용 가능하다.

<41> 두 번째 방법은 고분자와 금속이 같은 액체 용매 내에서 균일한 용액을 만들지 못하는 경우에 사용하는 방법으로서, 고분자를 우선 용매에 녹인 후 이를 다공성 지지막 위에 코팅하여 용매가 다 증발된 후 고분자막이 형성되면 그 위에 금속염 용액을 코팅함으로써 제조하는 방법이다. 이 때 금속염을 녹이는데 사용한 용매는 미리 코팅되어 있는 고분자를 녹이지 말아야 한다.

<42> 본 발명에 따라 제조한 촉진 수송 분리막은 기존에 보고된 알켄계 탄화수소에 대한 선택성을 뛰어 넘는 매우 높은 선택도를 보이며, 고체 고분자 매질이 전이금속염과 착체를 형성하는 기능기를 포함하지 않아 전이금속염을 균일하게 분산시킬 수 있고, 또한 산소 및(또는) 질소를 포함하는 기능기를 포함하고 있지 않기 때문에 산소 및(또는) 질소를 포함하고 있는 고분자 매질을 사용하였을 때의 문제, 즉 전이금속 이온의 전이금속 입자로의 환원 현상을 줄일 수 있다. 특이할 만한 사항은 투과 실험 초기에는 낮은 분리 성능을 보여주다 시간이 지남에 따라 점차 투과도와 선택도가 동시에 상승된다는 것이다. 이는 초기상태에서는 전이금속염이 이온 덩어리 (ion aggregates)로 고분자 매질에 단순히 분산되어 있다가 시간이 지



남에 따라 알켄계 탄화수소에 의해 전이금속염이 알켄계 탄화수소 운반체인 자유 전이금속 이온 (free ion)으로 해리가 되어 촉진 수송 역할을 하기 때문이다.

<43> 이하, 하기 실시예들으로써 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이에 국한되는 것은 아니다.

<44> <실시예 1>

<45> 0.2g의 폴리디메틸실록산(PDMS, RTV, 3-1744, Dow Corning,  $M_w = 48,000$ )을 0.8g의 1-헥센에 녹여 균일하고 투명한 고분자 용액(고분자 농도 20 중량%)을 얻었다. 이 용액에 고분자와 은이온의 몰비가 2:1가 되도록 0.264g의 실버 테트라플루오로보레이트 ( $\text{AgBF}_4$ , 98%, Aldrich Co.), 0.280g의 실버 퍼클로레이트 ( $\text{AgClO}_4$ , 99.9%, Aldrich Co.), 0.347g의 실버 트리플루오르메탄설포네이트 ( $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  or  $\text{AgTf}$ , 99+%, Aldrich Co.), 0.465g의 실버 헥사플루오르안티모네이트 ( $\text{AgSbF}_6$ , 98%, Aldrich Co.)를 각각 첨가하여 4가지 종류의 고분자 용액을 얻었다.

<46> 이 용액을 폴리에스터 다공성막 (Track etched membrane, 0.1  $\mu\text{m}$  polyester, Whatman) 위에 마이어 바아(mayer bar)를 이용하여 코팅하였다. 고배율 전자 현미경 (SEM)으로 관찰한 결과, 실제 분리층의 두께는 약 2  $\mu\text{m}$  정도였다. 이렇게 제조된 분리막을 상온에서 건조오븐에서 2시간, 진공오븐에서 48시간 동안 보관하여 완전히 건조하였다.

<47> 각각 제조된 막에 대한 분리 성능은 상온에서 상단부 압력 40 psig이고 투과부 압력이 대기압 (0 psig)인 조건에서 프로필렌/프로판 혼합 기체 (50:50 부피%)

를 사용하여 수행하였으며, 투과된 기체의 투과도는 버블 유량계로, 조성비는 기체 크로마토그래피로 각각 측정하였다. 기체 투과도의 단위는 GPU [ $10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ ]로 나타내었다. 정상 상태에 도달된 후의 (약 2시간 후) 순수 PDMS와 PDMS/은염 분리막의 투과도와 선택도를 표 3에 나타내었다.

<48> 【표 3】

	프로필렌 투과도 (GPU)	프로판 투과도 (GPU)	프로필렌/프로판 선택도
PDMS	24.6	22.4	1.1
PDMS/AgBF <sub>4</sub>	12.9	0.08	158.1
PDMS/AgClO <sub>4</sub>	12.0	0.29	42.0
PDMS/AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	7.7	0.82	9.4
PDMS/AgSbF <sub>6</sub>	9.2	1.13	8.1

<49> 상기 표 3에서 나타낸 바와 같이, 순수 PDMS는 프로필렌/프로판의 분리 성능을 나타내지 못하다가, 은염이 첨가되었을 때 은염의 종류에 따라 차이를 보이기는 하였으나 선택도가 크게 상승하는 것을 알 수 있었다.

<50> <실시예 2>

<51> 실시예 1과 동일하게 0.2g의 폴리디메틸실록산 (PDMS, RTV, 3-1744, Dow Corning,  $M_w = 48,000$ )을 0.8g의 1-헥센에 녹여 균일하고 투명한 고분자 용액(고분자 농도 20 중량%)을 얻은 후, 이 용액에 고분자와 은이온의 몰비가 10:1, 6:1, 3:1, 2:1, 1:1이 되도록 각각 0.053g, 0.088g, 0.176g, 0.264g, 0.527g의 실버 테트라플루오로보레이트 (AgBF<sub>4</sub>, 98%, Aldrich Co.)를 첨가하였다.

<52> 이 용액으로 실시예 1에 설명한 방법과 동일하게 PDMS/AgBF<sub>4</sub> 분리막을 제조한 후 상온에서 시간에 따른 프로필렌/프로판 혼합 기체 (50:50 부피%)의 선택도 변화를 측정하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

## &lt;53&gt; 【표 4】

시간	PDMS 대 은이온의 몰비				
	10:1	6:1	3:1	2:1	1:1
15분	1.0	1.1	1.3	3.8	4.5
30분	3.4	8.5	12.9	47.0	82.3
45분	7.1	13.4	26.4	74.0	119.5
60분	11.2	20.3	38.5	96.0	155.4
90분	19.0	38.7	55.2	128.1	197.2
150분	18.4	53.4	80.9	150.4	214.6
210분	19.2	53.0	84.6	155.4	203.5
270분	22.1	58.1	84.2	160.2	210.7
330분	20.4	56.0	83.5	157.5	208.4

<54>      상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 초기 상태에서는 낮은 선택도를 보여주다가 투과시간이 진행됨에 따라 점차 선택도가 향상되는 결과를 알 수 있었다. 이는 초기상태에서는 은염이 이온 덩어리로 고분자 매질에 단순히 분산되어 있다가 시간이 지남에 따라 프로필렌 기체에 의해 은염이 프로필렌 운반체인 자유 은이온으로 해리가 되어 촉진 수송이 일어나기 때문이다.

<55>      정상 상태에 도달되는 시간은 은염의 농도에는 크게 영향을 받지 않고 약 150분 정도가 됨을 알 수 있었다. 또한, 정상 상태 도달후의 선택도는 은염의 농도에 선형적으로 비례하여 상승함을 알 수 있었다.

## &lt;56&gt; &lt;실시예 3&gt;

<57>      실시예 1과 동일하게 0.2g의 폴리디메틸실록산 (PDMS, RTV, 3-1744, Dow Corning,  $M_w = 48,000$ )을 0.8g의 1-헥센에 녹여 균일하고 투명한 고분자 용액(고분자 농도 20 중량%)을 얻은 후, 이 용액에 고분자와 은이온의 몰비가 1:1이 되도록 각각 0.527g의 실버 테트라플루오로보레이트 ( $AgBF_4$ , 98%, Aldrich Co.)를 각각 첨가하였다.



<58> 이 용액으로 실시예 1에 설명한 방법과 동일하게 PDMS/AgBF<sub>4</sub> 분리막을 제조한 후 상온에서 시간에 따른 프로필렌/프로판 혼합 기체 (50:50 부피%)의 투과도 변화를 측정한 후 각각의 프로필렌과 프로판의 투과도를 하기 표 5에 나타내었다.

<59> 【표 5】

시간	프로필렌 투과도 (GPU)	프로판 투과도 (GPU)
15분	9.3	0.201
30분	10.9	0.133
60분	12.3	0.103
90분	13.4	0.068
150분	14.5	0.070
210분	15.0	0.065
270분	15.1	0.071
330분	14.9	0.066

<60> 상기 표 5에 나타낸 바와 같이, 시간이 지남에 따라 프로필렌의 투과도는 증가하지만, 프로판의 투과도는 감소함을 알 수 있었다. 따라서, 시간이 지남에 따라 프로필렌 촉진 수송이 향상됨을 알 수 있다. 이는 또한 초기상태에서는 은염이 이온 덩어리로 고분자 매질에 단순히 분산되어 있다가 시간이 지남에 따라 프로필렌 기체에 의해 은염이 프로필렌 운반체인 자유 은이온으로 해리가 되어 촉진 수송을 일어나기 때문으로 해석할 수 있다.

<61> <실시예 4>

<62> 0.3g의 폴리에틸렌-코-프로필렌 (EPR,  $M_w = 170,000$ , Alrich Co.)을 9.7g의 테트라하이드로푸란 (THF)에 녹여 균일하고 투명한 고분자 용액(고분자 농도 3 중량%)을 얻었다. 이 고분자 용액을 폴리에스터 다공성막 (Track etched membrane, 0.1  $\mu\text{m}$  polyester, Whatman) 위에 마이어 바아를 이용하여 코팅하였다. 제조된 분리막을 상온에서 건조오븐에서 2시간, 진공오븐에서 24시간 동안 보관하여 완전히 건조하였다.

- <63> 이렇게 제조된 고분자막 위에 은염과 용매의 양이 각각 0.287g/0.5g, 0.191g/0.4g, 0.096g/0.2g, 0.048g/0.1g(각각 은염 농도  $30 \times 10^{-5}$ ,  $20 \times 10^{-5}$ ,  $10 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>2</sup>)인 4가지 다른 농도의 실버 테트라플루오로보레이트 (AgBF<sub>4</sub>, 98%, Aldrich Co.)를 함유한 에탄올 용액을 코팅하였다.
- <64> 이렇게 제조된 분리막을 상온에서 건조오븐에서 2시간, 진공오븐에서 48시간 동안 보관하여 완전히 건조하였다.
- <65> 각각 제조된 막에 대한 분리 성능은 상온에서 상단부 압력 40 psig이고 투과부 압력이 대기압 (0 psig)인 조건에서 프로필렌/프로판 혼합 기체 (50:50 부피%)를 사용하여 수행하였으며, 투과된 기체의 투과도는 버블 유량계로, 조성비는 기체 크로마토그래피로 각각 측정하였다. 그 결과를 하기 표 6에 GPU [ $10^{-6}$  cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>·cmHg·sec] 기체 투과도 단위로 나타내었다.

<66> 【표 6】

시간	은염의 농도 (mol/cm <sup>2</sup> )			
	$30 \times 10^{-5}$	$20 \times 10^{-5}$	$10 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
15분	1.4	1.3	1.5	2.2
30분	2.6	2.0	2.0	2.6
45분	6.6	4.8	4.3	3.4
60분	23.5	16.9	13.7	4.1
90분	41.4	21.6	18.1	4.6
120분	53.1	26.6	18.5	4.7
180분	54.0	26.8	18.0	4.65
240분	53.7	27.0	18.4	4.7

- <67> 상기 표 6에 나타낸 바와 같이, 초기상태에서는 프로필렌/프로판의 분리 성능을 나타내지 못하다가, 시간이 지남에 따라 선택도가 크게 상승하는 것을 알 수 있었다. 특히, 은염의 농도가 증가함에 따라 선형적으로 선택도도 같이 증가함을 알 수 있었다.



## &lt;68&gt; &lt;실시예 5&gt;

<69> 실시예 4와 동일하게 0.3g의 폴리에틸렌-코-프로필렌 (EPR,  $M_w = 170,000$ , Alrich Co.)을 9.7g의 테트라하이드로푸란 (THF)에 녹여 균일하고 투명한 고분자 용액(고분자 농도 3 중량%)을 제조한 후, 제조된 고분자 용액을 폴리에스터 다공성막 (Track etched membrane, 0.1  $\mu\text{m}$  polyester, Whatman) 위에 마이어 바아를 이용하여 코팅하였다.

<70> 제조된 분리막을 상온에서 건조오븐에서 2시간, 진공오븐에서 24시간 동안 보관하여 완전히 건조하였다. 이렇게 제조된 고분자막 위에 실시예 4에 설명된 방법과 동일하게 0.287g의 실버 테트라플루오로보레이트 ( $\text{AgBF}_4$ , 98%, Aldrich Co.)를 0.5g의 에탄올에 녹인 용액을 코팅하였다.

<71> 이렇게 제조된 분리막을 상온에서 건조오븐에서 2시간, 진공오븐에서 48시간 동안 보관하여 완전히 건조하였다. 각각 제조된 막에 대해 상온에서 프로필렌/프로판 혼합 기체 (50:50 부피%)를 사용하여 시간에 따른 분리 성능을 측정한 후 각각의 프로필렌과 프로판의 투과도를 표 7에 나타내었다.

## &lt;72&gt; 【표 7】

시간	프로필렌 투과도 (GPU)	프로판 투과도 (GPU)
15분	2.2	1.91
30분	2.3	1.64
45분	2.5	0.69
60분	3.3	0.24
90분	5.7	0.14
120분	6.8	0.13
180분	6.9	0.13
240분	7.0	0.13

<73> 상기 표 7에 나타낸 바와 같이, 시간이 지남에 따라 프로필렌의 투과도는 증가하고 프로판의 투과도는 감소하여 높은 선택도를 나타내었다. 이 또한 초기상태에서는 은염이 이온 덩



어리로 고분자 매질에 단순히 분산되어 있다가 시간이 지남에 따라 프로필렌 기체에 의해 은염이 프로필렌 운반체인 자유 은이온으로 해리가 되어 촉진 수송을 일어나기 때문으로 해석할 수 있다.

<74> <실시에 6>

<75> 실시예 3에 기재된 방법과 동일하게 제조된 PDMS/AgBF<sub>4</sub> 분리막에 대해 상온에서 장시간 운전 성능을 평가하였다. 분리 성능은 상단부 압력이 40 psig이고 투과부 압력이 대기압 (0 psig)인 조건에서 프로필렌/프로판 혼합가스 (50:50 부피%)를 사용하여 측정하였다. 투과된 기체의 투과량은 버블 유량계로, 조성비는 기체 크로마토그래피로 각각 측정하여, 분리막의 장시간 운전 성능을 평가하였다. 또한, 본 발명에 속하지 않는, 산소를 포함하는 기능기가 있는 폴리(2-에틸-2-옥사졸) (POZ)/AgBF<sub>4</sub> 분리막에 대해 상기와 동일하게 장시간 운전 성능을 평가하여, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

<76> 【표 8】

시간 (hour)	PDMS/AgBF <sub>4</sub>		POZ/AgBF <sub>4</sub>	
	혼합가스 투과도 (GPU)	혼합가스 선택도 (프로필렌/프로판)	혼합가스 투과도 (GPU)	혼합가스 선택도 (프로필렌/프로판)
2	13.5	200.1	16	52
6	14.9	208.4	15	52
12	14.2	203.2	12	51
24	14.5	205.7	13	48
48	13.9	206.4	12	42
72	14.3	208.2	7	37
96	14.8	209.4	5	34
120	14.7	210.3	4	31
144	14.5	206.4	3	29

<77> 상기 표 8에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 속하지 않는 POZ/AgBF<sub>4</sub> 분리막의 경우 시간이 지남에 따라 투과도와 선택도가 계속 감소함에 비하여, 본 발명에 따른 PDMS/AgBF<sub>4</sub> 분리막은 150시간 정도의 장시간 운행하였을 때까지 성능이 거의 떨어지지 않고 유지됨을 알 수 있었다.

## 【발명의 효과】

<78> 본 발명에 따라 제조한 촉진 수송 분리막은 기존에 보고된 알켄계 탄화수소에 대한 선택성을 뛰어 넘는 매우 높은 선택도를 보이며, 고체 고분자 매질이 전이금속염과 착체를 형성하는 기능기를 포함하지 않아 전이금속염을 균일하게 분산시킬 수 있고, 또한 산소 및(또는) 질소를 포함하는 기능기를 포함하고 있지 않기 때문에 전이금속 이온의 전이금속 입자로의 환원 현상을 줄일 수 있다.



**【특허청구범위】****【청구항 1】**

전이금속염과, 전이금속염을 용해시킬 수 없으나 물리적으로 분산 (physically dispersed)시킬 수 있는, 전이금속염과 착체를 형성하는 기능이 없는 고분자로 구성된 전이금속염-고분자 혼합막 및 다공성 지지막으로 이루어진, 탄화수소 혼합물로부터 알켄계 탄화수소를 분리하기 위한 촉진 수송 분리막.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서, 상기 전이금속염의 양이온이 전기음성도가 1.8 - 2.3인 촉진 수송 분리막.

**【청구항 3】**

제2항에 있어서, 전이금속이 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt 및 이들 금속의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉진 수송 분리막.

**【청구항 4】**

제1항에 있어서, 전이금속염의 음이온이 이 음이온을 함유하는 전이금속염의 격자 에너지가 2500 kJ/mol 이하인 촉진 수송 분리막.

**【청구항 5】**

제4항에 있어서, 전이금속염의 음이온이  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $N(SO_2CF_3)_2^-$  및  $C(SO_2CF_3)_3^-$  로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉진 수송 분리막.

**【청구항 6】**

제1항에 있어서, 전이금속염이 전이금속의 복합염 또는 전이금속염들의 혼합물을 포함하는 것인 축진 수송 분리막.

**【청구항 7】**

제1항에 있어서, 고분자가 폴리올레핀 계열 또는 폴리실록산 계열의 고분자인 축진 수송 분리막.

**【청구항 8】**

제7항에 있어서, 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌-코-프로필렌 공중합체, 폴리디메틸실록산 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 축진 수송 분리막.

**【청구항 9】**

제1항에 있어서, 다공성 지지체가 통상의 복합 분리막을 제조하는데 이용되는 다공성 고분자 또는 다공성 세라믹 지지체인 축진 수송 분리막.

**【청구항 10】**

제1항에 있어서, 탄화수소 혼합물이 1종 이상의 알켄계 탄화수소와 1종 이상의 알칸계 탄화수소 또는 불활성 기체를 함유하고 있는 것인 축진 수송 분리막.

**【청구항 11】**

제10항에 있어서, 알켄계 탄화수소가 메텐, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 1,3-부타디엔, 이소부틸렌, 이소프렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 알칸계 탄화수소가 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것

이며, 불활성 기체가 산소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 물 및 이들의 혼합물로부터 선택된  
것인 촉진 수송 분리막.